

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-000840

(43)Date of publication of application : 09.01.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/86  
 B01D 53/94  
 B01J 23/46  
 B01J 29/068  
 F01N 3/08  
 F01N 3/10  
 F01N 3/28

(21)Application number : 11-174104

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES &amp; DEV LAB INC

(22)Date of filing : 21.06.1999

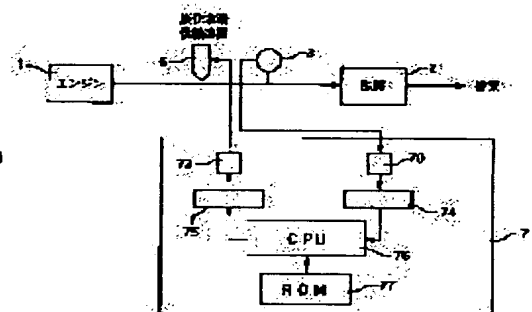
(72)Inventor : NAGAI YASUTAKA  
 SHINJO HIROBUMI  
 TANABE TOSHITAKA

## (54) EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To exhibit catalytic capacity to maximum and to efficiently purify NO<sub>x</sub> in a wide temp. range by controlling a reducing agent concn. in the exhaust gas flowing into the catalyst may be temporarily increased based on a detected temp. of a catalyst for purifying exhaust gas with a proper frequency that its NO<sub>x</sub> reduction capacity becomes maximum.

**SOLUTION:** The catalyst 2 containing at least rhodium is arranged on an exhaust gas passage of an engine 1 and a temp. sensor 3 is arranged on the upstream side of the catalyst and also the feed rate of a hydrocarbon feed unit 6 is controlled variably by a control device 7 based on a detected signal of the temp. sensor 3. That is, the control device 7 reads the real catalyst temp. and judges whether the hydrocarbon may be fed or not from a table stored at a ROM 77. When the control device judges to start feeding, the hydrocarbon feed unit 6 is driven through a hydrocarbon feed unit driving part 73. The activity of the rhodium catalyst 2 is improved and the NO<sub>x</sub> is efficiently reduced and purified to N<sub>2</sub> by executing such a feed back control.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
 of rejection]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for emission gas purification which contains a rhodium at least, and a temperature detection means to detect the temperature of this catalyst for emission gas purification, By the predetermined frequency where the NOX decontamination capacity of this catalyst for emission gas purification in the temperature detection value of a reducing-agent supply means to supply a reducing agent into the exhaust gas which flows into this catalyst for emission gas purification, and this temperature detection means serves as max The exhaust gas purge characterized by having the control means which controls this reducing-agent supply means to raise the reducing-agent concentration in the exhaust gas which flows into this catalyst for emission gas purification temporarily.

[Claim 2] Said control means is an exhaust gas purge according to claim 1 which controls said reducing-agent supply means by the frequency 0.1 seconds - in a cycle of 10 seconds when the temperature detection value which said temperature detection means detected is in the range of at least 300 degrees C - 350 degrees C.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the catalyst for emission gas purification which can carry out reduction purification of the nitrogen oxides (NOX) in the exhaust gas containing oxygen more superfluous than the amount of oxygen required to oxidize completely in more detail reducibility matter, such as a carbon monoxide (CO) contained in the exhaust gas of hyperoxia, i.e., exhaust gas, hydrogen (H<sub>2</sub>), and a hydrocarbon (HC), about the emission-gas-purification catalyst which purifies the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, efficiently.

[0002]

[Description of the Prior Art] The three way component catalyst which performs oxidation of CO and HC in exhaust gas and reduction of NOX to coincidence, and purifies them in theoretical air fuel ratio (SUTOIKI) as a catalyst for emission gas purification of an automobile is used conventionally (JP,56-27295,B). The porosity support layer which becomes the heat-resistant base material which consists of cordierite etc., for example from gamma-alumina as such a three way component catalyst is formed, and the thing which made the porosity support layer support catalyst noble metals, such as platinum (Pt) and a rhodium (Rh), is known widely.

[0003] The diesel power plant and lean burn engine which the carbon dioxide in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, is made a problem, and carry out lean combustion from a viewpoint of earth environmental protection in recent years in the hyperoxia ambient atmosphere where an air-fuel ratio (A/F) is high as the solution, on the other hand attract attention. In this lean-burn engine, since fuel consumption improves, use of a fuel is reduced, and generating of the carbon dioxide which is that combustion gas can be controlled.

[0004] On the other hand, an air-fuel ratio oxidizes and returns CO, HC, and NOX in exhaust gas in theoretical air fuel ratio at coincidence, and the conventional three way component catalyst purifies. In having been hard coming to generate a reduction reaction and having used the general three way component catalyst at the exhaust gas discharged from a lean burn system or a diesel power plant, since the oxidation component was more superfluous than an oxidized component in chemical equivalent, purification of NOX is difficult. For this reason, development of the catalyst which can purify NOX under a hyperoxia ambient atmosphere, and a purification system was desired.

[0005] Using the catalyst which supported catalyst noble metals, such as Pt, to the support which consists of an alumina etc., JP,5-103985,A is supplying a hydrocarbon to it, and is purifying NOX by alternative NOX reduction by the hydrocarbon. Moreover, JP,5-317652,A is \*\*\*\*\* about the NOX occlusion and the reduction catalyst which supported NOX occlusion material, such as alkaline earth metal, with noble metals. And it is considering as the NOX occlusion and the reduction system which controls the air-fuel ratio of the gaseous mixture supplied to an engine to consist pulse-like of a Lean side a SUTOIKI - rich side. In this NOX occlusion and reduction system, when an air-fuel ratio is the Lean side, NO in exhaust gas oxidizes, occlusion is carried out to NOX occlusion material, and when an air-fuel ratio becomes a SUTOIKI - rich side, reduction purification of the NOX by which occlusion was carried out is carried out on a catalyst. Therefore, though it is a lean combustion mold engine, NOX can be purified efficiently.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it was hard to say that the conventional exhaust gas purge and an approach carry out the maximum exertion of the purification engine performance of the catalyst used.

[0007] According to the approach of above-mentioned JP,5-103985,A, it is about 250 degrees C that NOX is purified efficiently, and its purification temperature requirement is very narrow. therefore, the fields at the time of engine starting and an idling etc. where exhaust gas temperature is comparatively low -- moreover, the load to an engine becomes high and cannot purify NOX efficiently in the field where exhaust gas temperature is high. Moreover, although Pt used here had high NOX purification activity, when NOX was returned, there was fault of making N<sub>2</sub>O which is the greenhouse gas which causes global warming in addition to N<sub>2</sub> as the reduction product generate in large quantities.

[0008] When NOX occlusion and a reduction type catalyst are furthermore used, occlusion even of the sulfur oxide resulting from the sulfur in a fuel is carried out to a NOX occlusion agent, and a sulfate generates. Consequently, since NOX occlusion ability fell remarkably and it was hard to decompose this sulfate also under reducing atmosphere, recovery of the NOX occlusion ability of a NOX occlusion agent was difficult.

[0009] This invention is made in view of such a situation, the maximum exertion of the capacity of a catalyst is carried out, and it aims at offering the purification catalyst for exhaust gas which purifies NOX efficiently in the large temperature field from low temperature to an elevated temperature.

[0010]

[Means for Solving the Problem] According to research of this invention persons, oxygen poisoning of Rh found out that the hydrocarbon concentration in exhaust gas was cancelable by the thing with the low catalytic activity for which high concentration is raised, even if it was low temperature comparatively. And even if it did not perform the rise of the reducing-agent concentration in exhaust gas continuously, it is the predetermined frequency according to temperature, and it became clear by raising reducing-agent concentration that the NOX reduction ability of Rh improves.

[0011] For example, as shown in drawing 1 of the example 1 of a trial mentioned later, when exhaust gas temperature was more than T<sub>3</sub>, even if the catalyst for emission gas purification containing Rh changed reducing-agent concentration, the improvement in NOX decontamination capacity was not accepted, but when exhaust gas temperature fell from T<sub>3</sub>, NOX decontamination capacity improved by changing the reducing-agent concentration in exhaust gas. As for the frequency of the reducing-agent concentration change, the periods of 0.5 seconds, and less than [ more than T<sub>1</sub>T<sub>2</sub> ], exhaust gas temperature was able to raise NOX decontamination capacity below at or more [ T ] 2 T<sub>3</sub> the period of 1 second, and by considering as the periods of 2 seconds less than [ more than T<sub>0</sub>T<sub>1</sub> ] further.

[0012] This invention is completed based on this knowledge. Namely, the exhaust gas purge of this invention which solves the above-mentioned technical problem The catalyst for emission gas purification which contains Rh at least, and a temperature detection means to detect the temperature of this catalyst for emission gas purification, By the predetermined frequency where the NOX decontamination capacity of this catalyst for emission gas purification in the temperature detection value of a reducing-agent supply means to supply a reducing agent into the exhaust gas which flows into this catalyst for emission gas purification, and this temperature detection means serves as max It is characterized by having the control means which controls this reducing-agent supply means to raise the reducing-agent concentration in the exhaust gas which flows into this catalyst for emission gas purification temporarily.

[0013] From the temperature of the emission-gas-purification catalyst detected by the temperature detection means, a control means controls a reducing-agent supply means by the exhaust gas purge of this invention so that NOX reduction ability raises the reducing-agent concentration in the exhaust gas which is the proper frequency used as max and flows into the catalyst for emission gas purification temporarily. Thereby, even when exhaust gas temperature is comparatively low, the NOX reduction ability of Rh can improve and NOX purification in exhaust gas can be performed efficiently.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The exhaust gas purge of this invention consists of the catalyst for

emission gas purification, a temperature detection means, a reducing-agent supply means, and a control means.

[0015] This catalyst for emission gas purification contains Rh at least as a catalyst. Rh has the catalysis of the reaction which returns NOX with a NOX reducing agent.

[0016] When [ that ] the same support as the conventional thing can be used for this catalyst for emission gas purification, as for Rh, being supported on that support is desirable. Porosity oxides usually used, such as a silica, an alumina, a titania, a zirconia, a silica alumina, a titania-zirconia, and a zeolite, can be used for support. If support is used as a zeolite also in this, it becomes possible to give a hydrocarbon and the absorbing power of NOX further to this catalyst for emission gas purification, and especially although it is desirable, it will not limit.

[0017] The configuration of this catalyst for emission gas purification can be constituted like the former, such as a pellet and a honeycomb configuration, and the coat of it can be carried out to a cordierite support base material or a metal support base material, and it can also be used for it. As for the amount of Rh, per [ monolith support 1L / 0.001g-10g ] are desirable, and 0.01g-its 5g are more desirable to a pan. It is because practically sufficient activity will not be acquired if activity does not rise and makes the amount of support of Rh fewer than this even if it raises the amount of support of Rh more than this. And noble metals other than Rh, for example, Pt, palladium, iridium, an osmium, etc. can also be used with Rh if needed.

[0018] Rh can be made to support it as usual using the usual approaches, such as the sinking-in method, an atomizing process, and slurry alligation, using the acetate, nitrate, etc. as an approach which support is made to support.

[0019] A temperature detection means detects the temperature of the catalyst for emission gas purification. As the detection approach, it can also specify indirectly from the operation situation of internal combustion engines, such as an approach of detecting whenever [ upstream / which detects whenever / catalyst temperature / for direct emission gas purification / of not only an approach but the catalyst for emission gas purification / or exhaust gas temperature / of the downstream /, and catalyst floor temperature ], and a circulating water temperature, an engine speed, an engine inhalation-of-air air content, etc., whenever [ for emission gas purification / catalyst temperature / of a temperature detection means ].

[0020] It is desirable to detect the inside or whenever [ for direct emission gas purification / catalyst temperature ] in respect of precision, and it is more desirable to detect in the part by which Rh of the catalyst for emission gas purification is especially supported also in it in respect of precision.

[0021] A reducing-agent supply means supplies a reducing agent into the exhaust gas which arranges for the upstream of the catalyst for emission gas purification, and flows into an emission-gas-purification catalyst. For example, as a reducing-agent supply means, it consists of the storage container of a reducing agent, a feed pump, a control valve, a feed hopper to exhaust gas, etc., and these serve as optimal configuration according to the gestalt of the reducing agent to be used.

Although the class of reducing agent will not be limited especially if the oxygen combined on Rh is removed, a thing effective in reduction of NOX especially is desirable. The hydrocarbons which reformed fuels, such as a thing and gas oil using as an example, hydrogen, NH<sub>3</sub>, and a hydrocarbon, for example, the hydrocarbon in exhaust gas, and jet fuel, and these fuels by the reforming catalyst etc. are those combination as it is. Also in this, the hydrocarbon is easy handling as compared with the hydrogen which is a common reducing agent, and since the deoxidation effectiveness per molecule is high, it is desirable. And since the fuel supply system contained in a combustor and the becoming part can be shared if a reducing agent is a hydrocarbon in a fuel or exhaust gas, it is still more desirable.

[0022] A reducing-agent supply means is controlled by the control means. A control means is the predetermined frequency according to the temperature of the catalyst for emission gas purification detected from the temperature detection means, controls a reducing-agent supply means and supplies a reducing agent into exhaust gas.

[0023] This control means can consist of a digital circuit which used for example, various digital circuits, a microcomputer, etc., or various analog circuits. Moreover, it can have a storage means to record various control information, and can form by analog circuits, such as a digital circuit and resistance using memory, such as ROM and RAM, etc. as a storage means, and a capacitor.

[0024] Actuation of each part of a control means is explained below. An input of whenever [ for emission gas purification / catalyst temperature / which was detected from the temperature detection means ] determines the drive conditions of the reducing-agent supply means corresponding to the input value. This drive condition can be stored as a table which made the storage means in a control means correspond to temperature beforehand, and can store a parameter in a storage means, and can also calculate it from that parameter and temperature. Drive conditions raise the reducing-agent concentration in exhaust gas temporarily by a certain predetermined frequency.

[0025] The rise of temporary reducing-agent concentration of predetermined frequency does not need to be [ that what is necessary is just to determine conditions, such as the reducing-agent amount of supply, reducing-agent concentration change, time amount, and a count, that the catalyst for emission gas purification of NOX decontamination capacity will improve in the temperature ] especially periodic and regular. Moreover, an exhaust gas ambient atmosphere is good with hyperoxia at the time of reducing-agent addition. And it is possible not only when uniquely determined by the temperature at the time of control, but to determine in consideration of the temperature hysteresis of the catalyst for emission gas purification.

[0026] Also in it, it becomes [ controlling considering as the periodic fluctuation corresponding to whenever / for emission gas purification / catalyst temperature /, and one to one as predetermined frequency where the reducing-agent concentration in exhaust gas is raised ] simple and is desirable. As for change of this periodic reducing-agent concentration, that fluctuation period becomes long as whenever [ for emission gas purification / catalyst temperature ] falls. Below in the operating temperature region of Rh catalyst, since NOX cannot be purified even if it adds a reducing agent, supply of a reducing agent is suspended. For example, when the exhaust gas temperature which the temperature detection means detected is in the range which is 300 degrees C - 350 degrees C, it is desirable to control a reducing-agent supply means by the frequency 0.1 seconds - in a cycle of 10 seconds to fluctuate reducing-agent concentration periodically. As shown in drawing 1 of the example 1 of a trial mentioned later still more preferably, when the temperature detection value which said temperature detection means detected is in the range of T0 degree-C-T3 degree C, said reducing-agent supply means is controlled by the frequency 0.5 seconds - in a cycle of 2 seconds, and a reducing agent is supplied into exhaust gas. and the temperature detection value which the above-mentioned temperature detection means detected more preferably -- below or more [ T ] 2 T3 -- the periods of 0.5 seconds, and less than [ more than T1T2 ] -- the period of 1 second -- further, less than [ more than T0T1 ], the above-mentioned reducing-agent supply means is controlled by the frequency in a cycle of 2 seconds, and a reducing agent is supplied into exhaust gas. Moreover, above constant temperature, oxygen poisoning of Rh is canceled and the need of performing reducing-agent concentration fluctuation is lost.

[0027] As for the control range of the amount of supply of a reducing agent, it is desirable that it is still more nearly stepless more than a three-stage, and two or more steps can be preferably controlled including supply interruption. In order to attain this, the discharge quantity of the feed pump in the reducing-agent supply means mentioned above can be controlled, or it can attain by changing the opening of a control valve. As for control of the reducing-agent amount of supply, it is desirable for the speed of response in early stages of control to be high here. Since the oxygen which covers Rh is removed and the original NOX reduction ability of Rh is demonstrated, if the reducing agent with which it is supplied at the time of reducing-agent supply initiation has a slow concentration rise of the reducing agent which flows into a catalyst, it will bring a result into which it will pass through the inside of an inactive catalyst, and a reducing agent flows as it is. in order [ therefore, ] to activate Rh -- the reducing agent of a complement -- high concentration -- and it is desirable to enable it to supply as much as possible for a short time. It is desirable that the same equivalent as the oxygen which covers Rh top which works as the active spot among Rh(s) supported by the catalyst is indicated to be a complement to activating Rh, and an about 0.1 to 10-time reducing agent can be supplied to it by equivalent ratio to the amount of Rh support in a short time in consideration of the effect of the component of Rh degree of dispersion on a catalyst and others in a catalyst. As for time amount until it can carry out the maximum supply of the reducing agent, it is desirable to have the responsibility for less than 1 second. Therefore, the supply curve to the inside of the exhaust gas of a reducing agent has desirable steep square wave or steep saw tooth wave etc. which starts.

[0028] Although a reducing agent does not react with oxygen in a gaseous phase, finally it reacts with the oxygen in a gaseous phase on the oxidation catalyst used for a superfluous reducing agent into the catalyst for emission gas purification, mixing. Therefore, if it carries out more than the equivalent point when the amount of the oxygen in a gaseous phase also included the amount of the reducing agent supplied into exhaust gas, a superfluous reducing agent will be discharged as it is, and it is not desirable when [ uneconomical and ] a reducing agent is harmful in itself (for example, when reducing agents are  $\text{NH}_3$  and a hydrocarbon). Moreover, since being used also for NOX reduction is desirable, as for the reducing agent which has NOX reduction ability, it is desirable to supply the reducing agent of a complement to recovery of the catalytic activity ability of Rh at NOX reduction in addition to the reducing agent of a complement.

[0029] (Example of a trial) Although the discovery which was to the base of this invention by the example of a trial is explained concretely below, the claim of this invention does not receive a limit at all by the example of a trial.

(Preparation of a catalyst)

<Rh/zeolite catalyst> The  $\text{SiO}_2$ /aluminum $2\text{O}_3$  ratio added about 200g of ion exchange water, and colloidal silica 12g (it corresponds to 10% of the weight as solid content to ZSM-5.) to 120g of ZSM-5 powder of 37.8 by the mole ratio, ground with the ball mill for 10 hours or more, and prepared the slurry. next, this slurry -- the monolith type test piece base material (35 cc) made from cordierite -- the amount of coats of solid content -- per [ capacity 1 of test piece base material L ] -- the wash coat was carried out and it calcinated at 500 degrees C among atmospheric air for 3 hours so that it might be set to 120g. Next, ion exchange water was added to the nitric-acid rhodium 2 monohydrate solution of predetermined concentration, and the point made this solution absorb water to the test piece base material which carried out the coat of ZSM-5. Then, it dried, and calcinated at 500 degrees C among atmospheric air for 3 hours, and Rh was supported on ZSM-5. The amount of support of Rh was set to test piece base material capacity 1L per 2g.

<Rh / silica catalyst> Instead of ZSM-5 powder, it prepared like said Rh/zeolite catalyst except having used  $\text{SiO}_2$  commercial powder.

<Rh/aluminum $2\text{O}_3$  catalyst> Instead of ZSM-5 powder, it prepared like said Rh/zeolite catalyst except having used aluminum $2\text{O}_3$  commercial powder.

<Rh/MgO catalyst> Instead of ZSM-5 powder, it prepared like said Rh/zeolite catalyst except having used commercial MgO powder.

<Rh/ $\text{TiO}_2$  catalyst> Instead of ZSM-5 powder, it prepared like said Rh/zeolite catalyst except having used  $\text{TiO}_2$  commercial powder.

(Example 1 of a trial)

- The gas which has ambient atmosphere fluctuation the period shown in Table 1 using Rh / silica catalyst prepared by the test aforementioned approach was lowered on condition that the 30000/time amount of space velocity, and a sink and catalyst upstream gas temperature were lowered at the temperature fall rate for 5.8-degree-C/to 500 degrees C - 100 degrees C. It asked for the rate of NOX purification in each temperature at this time, and was shown in drawing 1 . In addition, since there being no purification by adsorption of drawing 3 mentioned later and NOX which was accepted by 4 in the case of silica support is check ending, the rate curve of NOX purification shown in drawing 1 is because reduction purification of the NOX was carried out.

[0030]

[Table 1]

成分	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ppmC)	O <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub> (%)	周期 P (秒)
モデルガス 1	3000	7.5	230	5	残部	0 (連続添加)
モデルガス 2	0, 6000	10, 5	230	5	残部	0.5
モデルガス 3	0, 6000	10, 5	230	5	残部	1.0
モデルガス 4	0, 6000	10, 5	230	5	残部	2.0

[0031] Model gas 1 is gas without ambient atmosphere fluctuation. On the other hand, it means model gas 2-4 being model gas which has a periodic change in the concentration of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and O<sub>2</sub>, changing it in the deflection width of face 0 of the concentration of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 6000ppmC(s), and periodic P seconds, and changing it a period P the concentration deflection width of face 10 (initial value) of O<sub>2</sub>, and 5%. The time averages of the concentration of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and O<sub>2</sub> of all model gas are 3000ppmC(s) and 7.5%, respectively.

- A result result is shown in drawing 1. It turned out that catalytic activity improves by carrying out ambient atmosphere fluctuation, and the rate of NOX purification recovers from low temperature, and the maximum of the rate of NOX purification also becomes large, so that the period of fluctuation is long. It became clear that the period from which it furthermore enters and the rate of NOX purification serves as max according to gas temperature exists. For example, in temperature region [ of gas-temperature <T<sub>1</sub> containing T<sub>0</sub>< ] \*\*, as for the greatest rate of NOX purification being shown, the period with which a period P is model gas 4 for 2.0 seconds, and indicates the greatest NOX decontamination capacity also in temperature region \*\* - \*\* to be further exists. Moreover, in the temperature region of \*\* and \*\*, NOX purification activity was very low and the improvement in catalytic activity by ambient atmosphere fluctuation became clear [ few things ]. Moreover, it turned out that the temperature of the maximal value of the rate of NOX purification becomes low as a period P becomes large.

[0032] As mentioned above, it is predicted by the system which performs positively the optimal fluctuation period according to a temperature field also in actual exhaust gas purification that NOX is able to be purified more efficiently. Although oxygen poisoning of Rh is eased in the example 1 of a trial by fluctuating periodically both the concentration of the hydrocarbon which is a reducing agent, and an oxygen density, the improvement in the same catalytic activity is possible only by fluctuation of the concentration of the hydrocarbon which is fluctuation of an oxygen density, or a reducing agent. In an actual automobile, since it is difficult, the method of using a hydrocarbon feeder into exhaust gas, supplying a hydrocarbon, and changing only the hydrocarbon concentration in exhaust gas periodically is suitable for fluctuating periodically the oxygen density contained in engine exhaust gas.

(Example 2 of a trial)

- A sink and catalyst upstream gas temperature investigated the rate [ in / for the model gas 1 and 4 shown in Table 1 at each using Rh/zeolite prepared by the test aforementioned approach, Rh/silica, Rh/aluminum 2O<sub>3</sub>, Rh/MgO, and a Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst catalyst / 300 degrees C ] of NOX purification on the conditions of the 30000/time amount of space velocity. This was shown in drawing 2. In addition, in this temperature, the rate of NOX purification shown in drawing 2 by another experiment since it is check ending depends on reduction purification of the NOX having been carried out that there was almost no purification by adsorption to the catalyst support of NOX.

- From result drawing 2, even if it used which support, catalytic activity improved by carrying out reducing-agent concentration fluctuation. Moreover, with other noble metals, such as platinum, the improvement in the catalytic activity by fluctuating periodically the hydrocarbon concentration which is a reducing agent under hyperoxia, since most improvement in the NOX decontamination

capacity by the same reducing-agent concentration fluctuation was not accepted was not dependent on the class of support, and became clear [ that it is peculiar to Rh ].

(Example 3 of a trial)

- The exhaust air model gas of the presentation shown in Table 2 was lowered on condition that (space-velocity SV) 3000-/time amount using Rh/zeolite catalyst prepared by the test aforementioned approach, and a sink and catalyst upstream gas temperature were lowered at the temperature fall rate for 5.8-degree-C/to 500 degrees C - 100 degrees C. It asked for the rate of NOX purification by each temperature at this time.

[0033]

[Table 2]

成分	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (ppmC)	O <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	He
	3000	7.5	230	25	5	残部

[0034] - A result result is shown in drawing 3 . A void part is a part which NOX was returned to N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O, and was purified among the rates of NOX purification shown in drawing 3 , and a shadow area is a part by which NOX adsorbed and was purified in the catalyst. Under the model gas ambient atmosphere shown in Table 1 from this, when exhaust gas temperature was in a NOX adsorption temperature requirement, NOX became clear [ adsorbing ] into the catalyst. Since it had become clear in another experiment that it hardly adsorbed under hydrocarbon nonexistence, adsorption of NOX found that a hydrocarbon was also indispensable for NOX. In still more nearly another experiment, it turned out that NOX is forming and carrying out coadsorption of a thing like complex with the hydrocarbon. Moreover, after the trial of drawing 3 , when the concentration of N<sub>2</sub> in catalyst down-stream gas when carrying out a temperature up with 5.8-degree-C programming rate for /from 100 degrees C to 500 degrees C using gas excluding NO from model gas, N<sub>2</sub>O, and NOX was measured, only N<sub>2</sub> was measured between about 300 degrees C and 400 degrees C ( drawing 4 ). That is, NOX adsorbed at low temperature is the process in which the temperature up of the temperature is carried out to an elevated temperature, and it turned out that it is returned to N<sub>2</sub> by Rh.

[0035] As mentioned above, also in the bottom of an actual exhaust gas ambient atmosphere, by supplying a hydrocarbon into exhaust gas positively in a NOX adsorption temperature requirement, the NOX adsorption capacity which this catalyst has is employed efficiently, and the rate of NOX purification was able to be raised. And catalytic activity did not fall to the bottom of sulfur oxide existence.

[0036]

[Example] Although an example explains this invention concretely below, the claim of this invention does not receive a limit at all according to an example.

(Example 1) An example 1 raises the activity of Rh catalyst by supplying periodically the hydrocarbon which is a NOX reducing agent into exhaust gas.

[0037] The configuration of the exhaust gas purge of this example is shown in drawing 5 . This exhaust gas purge consists of a temperature sensor 3 arranged at the upstream of the catalyst 2 containing Rh prepared by said approach arranged at the exhaust gas path of an engine 1, and a catalyst 2, a hydrocarbon feeder 6 which can supply a hydrocarbon into exhaust gas, and a control unit 7 which the signal of a temperature sensor 3 is inputted and carries out adjustable [ of the amount of supply of a hydrocarbon feeder ] according to that value. A control device 7 is an electronic control unit, and consists of A/D converter 70 which changes the analog signal of a temperature sensor 3 into a digital signal, the input port 74 outputted to CPU76 in response to the signal of A/D converter 70, ROM77 and CPU76, a hydrocarbon feeder mechanical component 73 which outputs a signal to the hydrocarbon feeder 6, and an output port 75 outputted in response to the signal of CPU76 to the hydrocarbon feeder mechanical component 73.

[0038] The table about exhaust gas temperature and the fluctuation period of hydrocarbon supply is

recorded on ROM77. The table was shown in Table 3. Although an actual gas temperature containing a catalyst supplies a hydrocarbon the optimal period according to temperature in the temperature requirement whose activity improves by fluctuating hydrocarbon supply periodically, in the other temperature requirement, it means not supplying a hydrocarbon.

[0039]

[Table 3]

温度	$Tr < T0$	$T0 < Tr < T1$	$T1 < Tr < T2$	...	$Tn-1 < Tr < Tn$	$Tn < Tr$
炭化水素 変動供給	供給しない	M' および 0 周期 P 1	M' および 0 周期 P 2		M' および 0 周期 P n	供給しない

[0040] Tr is an actual gas temperature containing a catalyst sent from a temperature sensor 3. T0 and Tn are the minimums and upper limits of temperature the improvement in activity is accepted to be by the periodic change of the hydrocarbon amount of supply. The division of a temperature requirement between T0 and Tn is decided to be arbitration. Supply of a hydrocarbon is changed in M' (initial value) and 0, and a periodic Pn second. The numeric value of a period Pn is  $P1 > P2$ . -- There is relation of  $Pn-1 > Pn$ , and the period is so long that temperature is low temperature. The relation between Tr, and M' and Pn differs by the class of catalyst 2, and it asks for it by approach like the example 2 of a trial beforehand.

[0041] Hereafter, based on the flow chart shown in drawing 6, the contents of processing of a control unit 7 are explained. It judges whether a hydrocarbon is supplied or not from Table 3 which reads (Tr) whenever [ actual catalyst temperature ] first, and has been first memorized to ROM77. When it is judged that supply initiation is carried out, the hydrocarbon feeder 6 is driven through the hydrocarbon feeder mechanical component 73, and it is made to become fluctuation of hydrocarbon amount-of-supply M' (initial value) and 0, and a period Pn. When not judging it as supply initiation, supply is suspended and it returns to a start.

[0042] By performing such feedback control, the activity of Rh catalyst improves and it becomes possible efficiently about NOX to carry out reduction purification N2. Moreover, since supply of a hydrocarbon is necessary minimum, the fuel consumption aggravation by hydrocarbon supply is also suppressed to the minimum.

(Example 2) The configuration of the exhaust gas purge of this example is shown in drawing 7. The temperature sensor 3 arranged at the upstream of the catalyst 2 containing Rh/zeolite with which this exhaust gas purge was prepared by said approach arranged at the exhaust gas path of an engine 1, and a catalyst 2. It consists of NOX sensors 4 and 5 arranged at the catalyst upstream and the downstream, equipment 6 which can supply a hydrocarbon into exhaust gas, and a control unit 7 which the signal of a temperature sensor 3 and the NOX concentration sensors 4 and 5 is inputted, and carries out adjustable [ of the amount of supply of a hydrocarbon feeder ] according to the value. A control unit 7 is an electronic control unit, and consists of an output port 75 outputted to the NOX reducing-agent supply mechanical component 73 in response to the input port 74 outputted to CPU76 in response to A/D converter 70 which changes the analog signal of a temperature sensor 3 and the NOX sensors 4 and 5 into a digital signal 72 and A/D converter 70 thru/or the signal of 72, ROM77 and CPU76, the NOX reducing-agent supply mechanical component 73 which outputs a signal to the hydrocarbon feeder 6, and the signal of CPU76. Hereafter, the control approach is shown. TEPURU about decision whether it adsorbs or fluctuation is performed is recorded on ROM77. The table is shown in Table 4.

[0043]

[Table 4]

温度	$Tr < Tl$	$Tl < Tr < T0$	$T0 < Tr < Tn$	$Tn < Tr$
ルーチン判断	供給停止	吸着ルーチンへ (M量供給)	変動ルーチンへ	供給停止

[0044] Tr is an actual gas temperature containing a catalyst sent from a temperature sensor 3. Tl is the minimum of NOX adsorption temperature. M is an amount which supplies a hydrocarbon and is the minimum amount of hydrocarbons to which NOX can fully stick. In addition, the minimum amount M of hydrocarbons to which NOX can fully stick is more nearly little than amount of hydrocarbons M' periodically supplied into exhaust gas in order to raise the activity of Rh catalyst ( $M \ll M'$ ). T0 and Tn are the minimum and upper limit of temperature the improvement in activity is accepted to be by the periodic change of the amount of hydrocarbons. Moreover, the table about continuation decision of a time concentration change of NOX and hydrocarbon supply is recorded on ROM77. The table is shown in Table 5. When hydrocarbon supply is started on the table of Table 4, and the NOX ratio of concentration of the catalyst upstream and the downstream is more than constant value, NOX judges that it adsorbs and continues supply of a hydrocarbon, but when the ratio of concentration becomes below constant value, it means judging that NOX adsorption would be in the saturation state, and suspending supply of a hydrocarbon.

[0045]

[Table 5]

NO <sub>x</sub> の濃度変化	$[Ci(S)/Co(S)] > A$	$[Ci(S)/Co(S)] < A$
炭化水素供給の継続判断	一定量 (M) 供給開始	供給停止

[0046] It is the boundary value which determines whether adsorption of NOX is  $[Ci / (S) / \text{average} / Co / (S) / \text{of the NOX concentration of the catalyst upstream detected by the NOX sensor} / \text{for S seconds}]$  whether saturation was reached and no in the average A for S seconds of the NOX concentration of the catalyst downstream detected by the NOX sensor. The value of S and A is set to arbitration.

[0047] And decision whether it progresses to a fluctuation routine is recorded on ROM77. This table is shown in Table 6.

[0048]

[Table 6]

温度	$Tr < T0$	$T0 < Tr < Tn$	$Tn < Tr$
処理判断	供給停止	変動ルーチンへ	供給停止

[0049] Tr is actual catalyst upstream exhaust gas temperature sent from a temperature sensor 3. T0 \*\*\*\* Tn is the minimum and upper limit of temperature the improvement in activity is accepted to be by fluctuation.

[0050] Furthermore, the table about exhaust gas temperature and the fluctuation period of hydrocarbon supply is recorded on ROM77. The table is shown in Table 7. Although actual catalyst upstream exhaust gas temperature supplies a hydrocarbon the optimal period according to temperature in the temperature requirement whose activity improves by fluctuating hydrocarbon supply periodically, in the other temperature requirement, it means not supplying a hydrocarbon.

[0051]

[Table 7]

温度	$Tr < T0$	$T0 < Tr < T1$	$T1 < Tr < T2$	...	$Tn-1 < Tr < Tn$	$Tn < Tr$
炭化水素 変動供給	供給しない	M' および 0 周期 P 1	M' および 0 周期 P 2		M' および 0 周期 P n	供給しない

[0052] Tr is an actual gas temperature containing a catalyst sent from a temperature sensor 3. T0 and Tn are the minimums and upper limits of temperature the improvement in activity is accepted to be by the periodic change of a hydrocarbon. The division of a temperature requirement between T0 and Tn is decided to be arbitration. Supply of a hydrocarbon is changed in deflection width-of-face M' (initial value) and 0, and a periodic Pn second. The numeric value of a period Pn is  $P1 > P2$ . -- It is  $Pn-1 > Pn$ . The relation between Tr, and M' and Pn differs by the class of catalyst 2, and it asks for it by approach like the example 2 of a trial beforehand.

[0053] Hereafter, according to the flow chart shown in drawing 8, the contents of processing of a control unit 7 are explained. The exhaust gas temperature (Tr) of the actual catalyst upstream is read first. From Table 4 memorized by ROM, it judges whether fluctuation control is performed or control for adsorption is performed. Except the control for fluctuation and adsorption, hydrocarbon supply is suspended and it returns to START. It progresses to a fluctuation routine, and from Table 7 memorized by ROM, in fluctuation control, the optimal period according to temperature is read, and it supplies the amount of hydrocarbons of M' periodically. On the other hand, if judged as adsorption, it will progress to an adsorption routine and supply of the hydrocarbon of a constant rate (M) will be started. After the carbonization \*\*\*\* supply for adsorption is started, the NOX concentration of the catalyst upstream and a lower stream of a river is read into a degree, it refers to Table 5 memorized by ROM, and continuation and a halt of hydrocarbon supply are judged.

[0054] While it is judged that adsorption has not reached saturation, supply is continued, but when it is judged that saturation was reached, a hydrocarbon feeder is stopped through a drive circuit. When hydrocarbon supply is suspended next, Tr is read, and although NOX to which it stuck from Table 8 memorized by ROM is the temperature which can be returned by the periodic change of the hydrocarbon amount of supply, it judges whether it is no. If it is judged that reduction is possible, although it progresses to a fluctuation routine, when that is not right, it will leave to supply interruption.

(Evaluation) By performing these feedback processing, NOX reduction ability which Rh/zeolite catalyst has was carried out in the maximum student, and reduction purification was efficiently more possible than the example 1 to N2 in NOX. Moreover, since the hydrocarbon amount of supply was necessary minimum, the fuel consumption aggravation by hydrocarbon supply was pressed down to the minimum.

[0055] Moreover, the NOX adsorption capacity of a zeolite was further lengthened by hydrocarbon supply by the temperature of exhaust gas to the maximum extent, and it did not come out, but by the purification system, under the hyperoxia ambient atmosphere, reduction purification of the NOX in exhaust gas was carried out efficiently N2, and the emission gas purification with little generation of N2O became possible from the example 2 ( drawing 9 ).

[0056]

[Effect of the Invention] by this invention, the maximum exertion of the purification engine performance of the catalyst used is carried out -- making -- the fields at the time of engine starting and an idling etc. where exhaust gas temperature is comparatively low -- moreover, the load to an engine becomes high and can purify NOX efficiently in the field where exhaust gas temperature is high. And the fall of the catalytic activity by the sulfur oxide can be suppressed.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing about the temperature dependence of the rate of NOX purification in the temperature fall process at the time of using the model gas 1-4 of the catalyst used in the example 1 of a trial.

[Drawing 2] It is drawing having shown the rate of NOX purification at the time of using the model gas 1 and 4 of each catalyst used in the example 2 of a trial.

[Drawing 3] It is drawing about the temperature dependence of the rate of NOX purification in the temperature fall process of the catalyst used in the example 3 of a trial, and the example.

[Drawing 4] It is drawing about the temperature dependence of the desorption behavior in the temperature up process of NOX which stuck to the catalyst used in the example 3 of a trial, and the example.

[Drawing 5] It is the block diagram showing the configuration of the exhaust gas purge of the example 1 of this invention.

[Drawing 6] It is drawing showing the flow chart of the control approach of the exhaust gas purge of the example 1 of this invention.

[Drawing 7] It is the block diagram showing the configuration of the exhaust gas purge of the example 2 of this invention.

[Drawing 8] It is drawing showing the flow chart of the control approach of the exhaust gas purge of the example 2 of this invention.

[Drawing 9] It is drawing about the temperature dependence of the rate of NOX purification in the temperature fall process of the example 2 of this invention.

[Description of Notations]

1 -- Engine 2 -- Catalyst

3 -- Temperature sensor 4 -- NOX sensor (catalyst upstream)

5 -- NOX sensor (catalyst downstream) 6 -- Hydrocarbon feeder

7 -- Control unit 70-72 -- A/D converter

73 -- Hydrocarbon feeder mechanical component 76 -- CPU

77 -- ROM

---

[Translation done.]

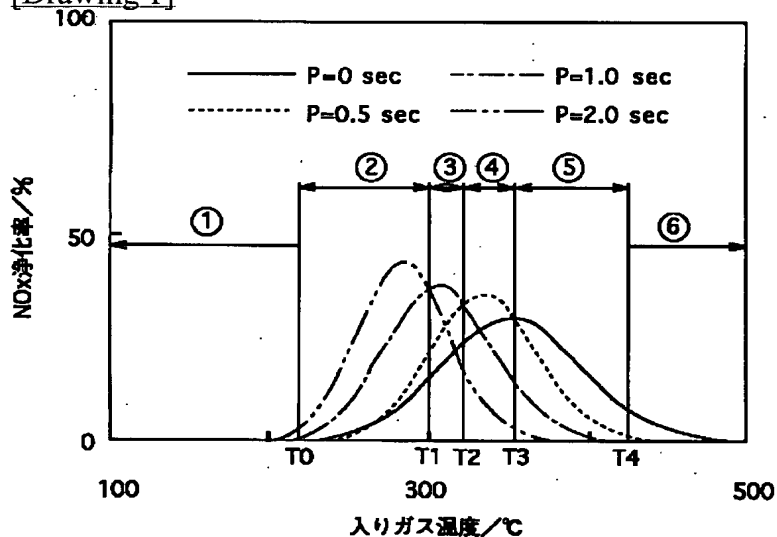
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

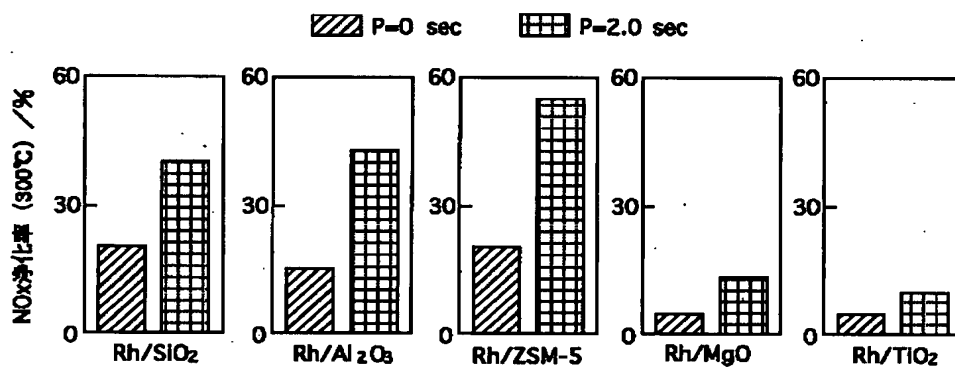
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

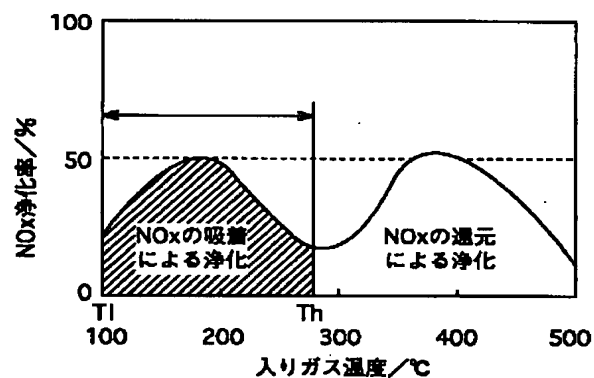
[Drawing 1]



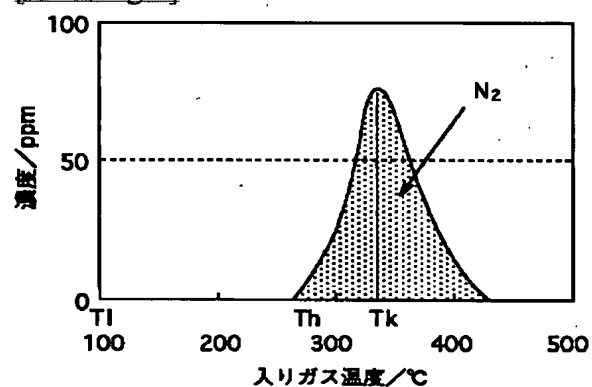
[Drawing 2]



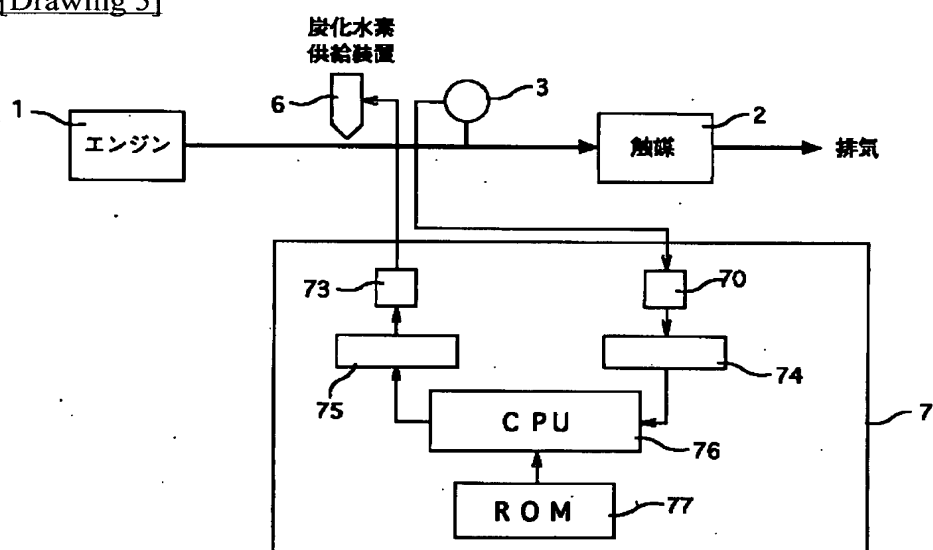
[Drawing 3]



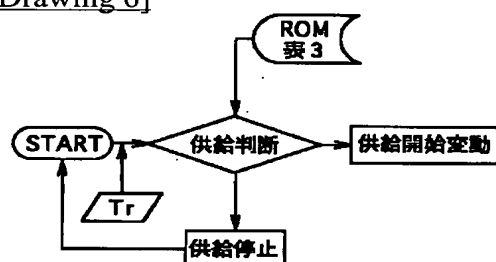
[Drawing 4]



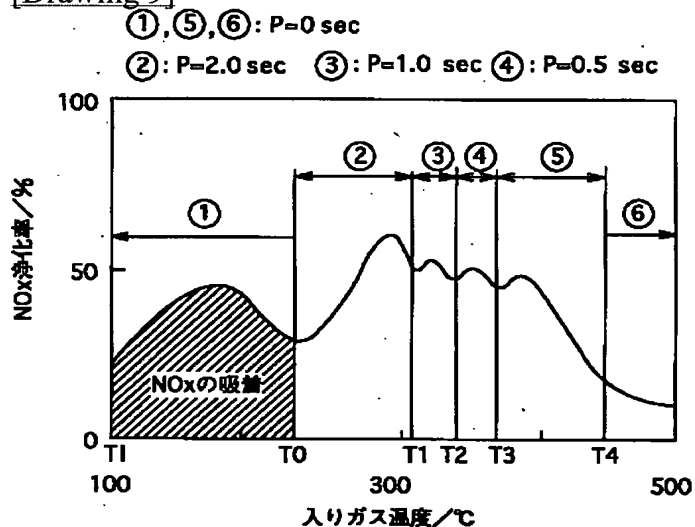
[Drawing 5]



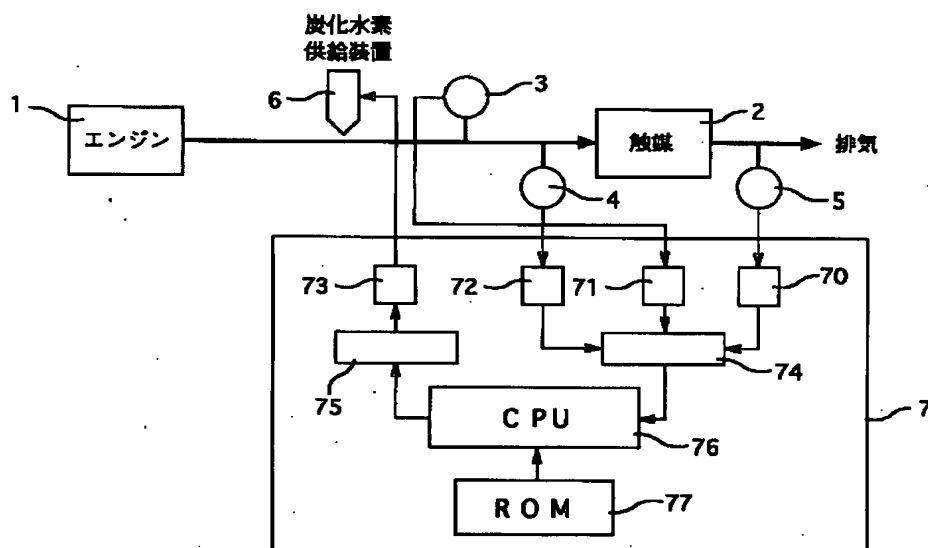
[Drawing 6]



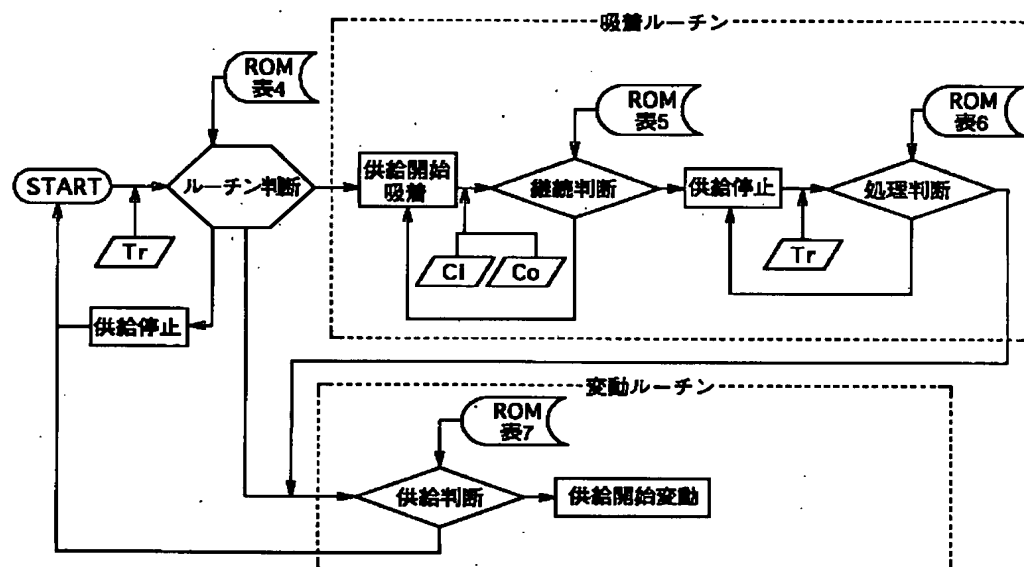
[Drawing 9]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-840

(P2001-840A)

(43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

サーチコード(参考)

B 0 1 D 53/86

Z A B

B 0 1 D 53/36

Z A B 3 G 0 9 1

53/94

B 0 1 J 23/46

3 1 1 A 4 D 0 4 8

B 0 1 J 23/46

3 1 1

29/068

A 4 G 0 6 9

29/068

F 0 1 N 3/08

H

F 0 1 N 3/08

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-174104

(22) 出願日

平成11年6月21日(1999.6.21)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72) 発明者 長井 康貴

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 新庄 博文

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

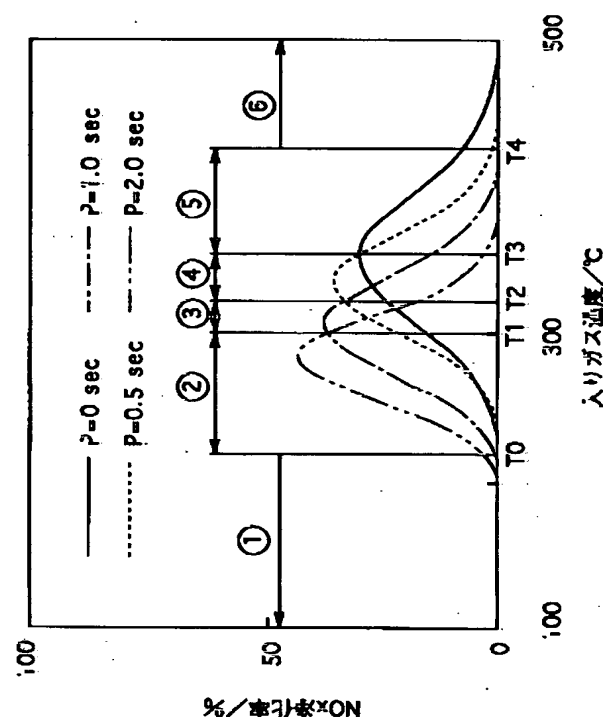
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 触媒の能力を最大限発揮させ、低温から高温までの広い温度領域で効率よく $\text{NO}_x$ を浄化する排ガス用浄化触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の排ガス浄化装置は、少なくとも $\text{Rh}$ を含む排ガス浄化用触媒と、排ガス浄化用触媒の温度を検出する温度検出手段と、排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中の還元剤濃度を变化させる還元剤供給手段と、該温度検出手段の温度検出値における、該排ガス浄化用触媒の $\text{NO}_x$ 浄化能が向上する所定の頻度で、一時的に排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中の還元剤濃度を増加させるように該還元剤供給手段駆動部を制御する制御手段とから構成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともロジウムを含む排ガス浄化用触媒と、

該排ガス浄化用触媒の温度を検出する温度検出手段と、  
該排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中に還元剤を供給する還元剤供給手段と、

該温度検出手段の温度検出値における該排ガス浄化用触媒の $\text{NO}_x$ 浄化能が最大となる所定の頻度で、一時的に該排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中の還元剤濃度を上昇させるように該還元剤供給手段を制御する制御手段と、を有することを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項2】 前記制御手段は、

前記温度検出手段が検出した温度検出値が、少なくとも $300^\circ\text{C}$ ～ $350^\circ\text{C}$ の範囲にあるとき、前記還元剤供給手段を0.1秒～10秒周期の頻度で制御する請求項1記載の排ガス浄化装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車などの内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化触媒に関し、さらに詳しくは、酸素過剰の排ガス、すなわち、排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)、水素( $\text{H}_2$ )、及び炭化水素(HC)等の還元性物質を完全に酸化するのに必要な酸素量より過剰の酸素を含む排ガス中の、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を効率よく還元浄化できる排ガス浄化用触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、理論空燃比(ストイキ)において排ガス中のCOおよびHCの酸化と $\text{NO}_x$ の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている(特公昭56-27295)。このような三元触媒としては、たとえばコーゼライトなどからなる耐熱性基材に $\gamma$ -アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】一方近年地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素が問題とされ、その解決策として空燃比(A/F)が高い酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンが注目されている。この希薄燃焼エンジンにおいては、燃費が向上するため燃料の使用が低減され、その燃焼排ガスである二酸化炭素の発生を抑制することができる。

【0004】これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比において排ガス中のCO、HC、 $\text{NO}_x$ を同時に酸化・還元し浄化するものである。リーンバーンシステムやディーゼルエンジンから排出される排ガスでは、被酸化成分よりも酸化成分の方が化学当量的に過剰であるために還元反応が生じにくくなり、一般の三元触

媒を用いたのでは $\text{NO}_x$ の浄化が困難である。このため、酸素過剰雰囲気下においても $\text{NO}_x$ を浄化しうる触媒および浄化システムの開発が望まれていた。

【0005】特開平5-103985は、アルミナなどからなる担体にPtなどの触媒貴金属を担持した触媒を用い、それに炭化水素を供給することで、炭化水素による選択的 $\text{NO}_x$ 還元により $\text{NO}_x$ を浄化している。また特開平5-317652号は、貴金属とともにアルカリ土類金属などの $\text{NO}_x$ 吸蔵材を担持した $\text{NO}_x$ 吸蔵・還元触媒を用いている。そしてエンジンに供給される混合気空燃比をリーン側からパルス状にストイキ〜リッチ側となるように制御する $\text{NO}_x$ 吸蔵・還元システムとしている。この $\text{NO}_x$ 吸蔵・還元システムでは、空燃比がリーン側のときに排ガス中のNOが酸化され $\text{NO}_x$ 吸蔵材に吸蔵され、空燃比がストイキ〜リッチ側となったときに吸蔵されていた $\text{NO}_x$ が触媒上で還元浄化される。したがって希薄燃焼型エンジンでありながら $\text{NO}_x$ を効率よく浄化することができる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の排ガス浄化装置、方法は用いられる触媒の浄化性能を最大限発揮させているとは言い難かった。

【0007】上記特開平5-103985の方法によると、 $\text{NO}_x$ が効率よく浄化されるのは $250^\circ\text{C}$ 近傍のみであり、浄化温度範囲が非常に狭い。よって、エンジン始動時やアイドル時などの比較的排ガス温度が低い領域や、またエンジンへの負荷が高くなり排ガス温度が高い領域では $\text{NO}_x$ を効率よく浄化できない。またここで用いられるPtは高い $\text{NO}_x$ 浄化活性を有するのであるが、 $\text{NO}_x$ を還元する場合、その還元生成物として、 $\text{N}_2$ 以外に地球温暖化を引き起こす温室効果ガスである $\text{N}_2\text{O}$ を大量に生成させるという不具合があった。

【0008】さらに $\text{NO}_x$ 吸蔵・還元型触媒を用いた場合には、燃料中の硫黄に起因する硫酸化物までが $\text{NO}_x$ 吸蔵剤に吸蔵されて硫酸塩が生成する。その結果、 $\text{NO}_x$ 吸蔵能は著しく低下し、この硫酸塩は還元雰囲気下でも分解し難いため、 $\text{NO}_x$ 吸蔵剤の $\text{NO}_x$ 吸蔵能の回復は困難であった。

【0009】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、触媒の能力を最大限発揮させ、低温から高温までの広い温度領域で効率よく $\text{NO}_x$ を浄化する排ガス用浄化触媒を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らの研究によれば、Rhの酸素被毒は、その触媒活性の低い比較的低温であっても、排ガス中の炭化水素濃度を高濃度に上昇させることで解消できることを見いだした。そして排ガス中の還元剤濃度の上昇は、連続して行わなくても、温度に応じた所定の頻度で、還元剤濃度を上昇させることによりRhの $\text{NO}_x$ 還元能が向上することが明らかとなっ

た。

【0011】例えば、後述する試験例1の図1に示したように、Rhを含む排ガス浄化用触媒は、排ガス温度がT3以上の場合は還元剤濃度を变化させてもNO<sub>x</sub>浄化能の向上は認められないが、排ガス温度がT3より低下すると排ガス中の還元剤濃度を变化させることでNO<sub>x</sub>浄化能が向上した。その還元剤濃度変化の頻度は排ガス温度がT2以上T3以下では0.5秒周期、そしてT1以上T2以下では1秒周期、さらにT0以上T1以下では2秒周期とすることによりNO<sub>x</sub>浄化能を向上させることができた。

【0012】本発明はかかる知見に基づいて完成されたものである。すなわち上記課題を解決する本発明の排ガス浄化装置は、少なくともRhを含む排ガス浄化用触媒と、該排ガス浄化用触媒の温度を検出する温度検出手段と、該排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中に還元剤を供給する還元剤供給手段と、該温度検出手段の温度検出値における該排ガス浄化用触媒のNO<sub>x</sub>浄化能が最大となる所定の頻度で、一時的に該排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中の還元剤濃度を上昇させるように該還元剤供給手段を制御する制御手段とを有することを特徴とする。

【0013】本発明の排ガス浄化装置では、温度検出手段により検出された排ガス浄化触媒の温度より制御手段がNO<sub>x</sub>還元能が最大となる適正な頻度で、一時的に排ガス浄化用触媒に流入する排ガス中の還元剤濃度を上昇させるように還元剤供給手段を制御するものである。これにより排ガス温度が比較的低い場合でも、RhのNO<sub>x</sub>還元能が向上し、効率よく排ガス中のNO<sub>x</sub>浄化を行うことができる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の排ガス浄化装置は、排ガス浄化用触媒と、温度検出手段と、還元剤供給手段と、制御手段とから構成されている。

【0015】この排ガス浄化用触媒は、触媒として少なくともRhを含む。Rhは、NO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>還元剤により還元する反応の触媒作用がある。

【0016】この排ガス浄化用触媒は、従来のものと同様の担体を用いることができる、その場合Rhは、その担体上に担持されることが好ましい。担体は、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ-アルミナ、チタニア-ジルコニア、ゼオライトなどの通常用いられる多孔質酸化物が使用できる。このなかでも担体をゼオライトとすると、さらにこの排ガス浄化用触媒に炭化水素やNO<sub>x</sub>の吸収能を付与することが可能となり好ましいが特に限定するものではない。

【0017】この排ガス浄化用触媒の形状は、ペレット、ハニカム形状など従来と同様に構成することができ、コージュライト担体基材またはメタル担体基材などにコートして用いることもできる。Rhの量は、モノリ

ス担体1Lあたり0.001g~10gが好ましく、さらに0.01g~5gがより好ましい。Rhの担持量をこれ以上上昇させても活性は上昇せず、またRhの担持量をこれより少なくすると、実用上十分な活性が得られないからである。そしてRh以外の貴金属、たとえばPt、パラジウム、イリジウム、オスミウムなどにも必要に応じてRhと共に用いることもできる。

【0018】Rhを担体に担持させる方法としては、その酢酸塩や硝酸塩などを用いて、含浸法、噴霧法、スラリー混合法など通常の方法を利用して従来と同様に担持させることができる。

【0019】温度検出手段は排ガス浄化用触媒の温度を検出する。温度検出手段の排ガス浄化用触媒温度検出方法としては、直接排ガス浄化用触媒温度を検出する方法に限らず、排ガス浄化用触媒の上流側または下流側の排ガス温度、触媒床温度を検出する方法や、冷却水温度、エンジン回転数、エンジン吸気空気量などの内燃機関の運転状況等から間接的に特定することもできる。

【0020】その中でも直接排ガス浄化用触媒温度を検出することが精度の点で好ましく、特にその中でも排ガス浄化用触媒のRhが担持されている部分で検出することがより精度の点で好ましい。

【0021】還元剤供給手段は、排ガス浄化用触媒の上流に配置し排ガス浄化触媒に流入する排ガス中に還元剤を供給するものである。例えば、還元剤供給手段としては、還元剤の貯蔵容器、供給ポンプ、制御弁、排ガスへの供給口等からなり、これらは用いる還元剤の形態により最適な構成となる。還元剤の種類はRh上に結合した酸素を除去するものであれば特に限定しないが、なかでも、NO<sub>x</sub>の還元に有効であるものが好ましい。一例としては、水素、NH<sub>3</sub>や、炭化水素、たとえば排ガス中の炭化水素をそのまま用いるもの、軽油、ジェット燃料等の燃料、それら燃料を改質触媒等で改質した炭化水素など、またはそれらの組合せである。この中でも炭化水素は、一般的な還元剤である水素と比較して取り扱いが容易でありかつ1分子あたりの酸素除去効果が高いので好ましい。そして還元剤が燃料もしくは排ガス中の炭化水素であれば燃焼器に含まれる燃料供給装置とかなりの部分を共用できるためさらに好ましい。

【0022】還元剤供給手段は、制御手段により制御される。制御手段は、温度検出手段から検出された排ガス浄化用触媒の温度に応じた所定の頻度で、還元剤供給手段を制御して排ガス中に還元剤を供給する。

【0023】この制御手段はたとえば、各種デジタル回路、マイクロコンピュータなどを用いたデジタル回路、あるいは各種アナログ回路などから構成することができる。また各種制御情報を記録する記憶手段を有することができ、そして記憶手段としては、ROM、RAMなどのメモリなどを用いたデジタル回路、抵抗やコンデンサなどのアナログ回路により形成可能である。

【0024】制御手段各部の動作について以下に説明する。温度検出手段から検出された排ガス浄化用触媒温度が入力されると、その入力値に対応する還元剤供給手段の駆動条件を決定する。この駆動条件は、あらかじめ制御手段中の記憶手段に温度に対応させたテーブルとして格納しておくことができ、またパラメータを記憶手段に格納し、そのパラメータと温度から計算することもできる。駆動条件は、ある所定の頻度で一時的に排ガス中の還元剤濃度を上昇させるものである。

【0025】所定の頻度の一時的な還元剤濃度の上昇は、その排ガス浄化用触媒がその温度において、 $\text{NO}_x$ 浄化能が向上するように還元剤供給量、還元剤濃度変化、時間そして回数などの条件を決定すればよく、特に周期的、規則的である必要はない。また還元剤添加時においても排ガス雰囲気は酸素過剰のままでよい。そして制御時の温度により一義的に決定される場合だけではなく、排ガス浄化用触媒の温度履歴を考慮して決定することも可能である。

【0026】その中でも、排ガス中の還元剤濃度を上昇させる所定の頻度としては、排ガス浄化用触媒温度と一対一に対応する周期的な変動とすることが制御が簡便となり望ましい。この周期的な還元剤濃度の変化は、排ガス浄化用触媒温度が低下するにつれて、その変動周期が長くなる。Rh触媒の作動温度域以下では、還元剤を添加しても $\text{NO}_x$ を浄化できないため還元剤の供給を停止する。たとえば、温度検出手段が検出した排ガス温度が $300^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲にあるときに、還元剤供給手段を0.1秒～10秒周期の頻度で還元剤濃度を周期的に変動させるように制御することが好ましい。さらに好ましくは、後述する試験例1の図1に示したように、前記温度検出手段が検出した温度検出値が、 $T0^\circ\text{C}\sim T3^\circ\text{C}$ の範囲にあるとき、前記還元剤供給手段を0.5秒～2秒周期の頻度で制御して排ガス中に還元剤を供給する。そしてより好ましくは、上記温度検出手段が検出した温度検出値が、 $T2$ 以上 $T3$ 以下では0.5秒周期、そして $T1$ 以上 $T2$ 以下では1秒周期、さらに $T0$ 以上 $T1$ 以下では2秒周期の頻度で上記還元剤供給手段を制御して排ガス中に還元剤を供給する。また一定温度以上では、Rhの酸素被毒が解消され、還元剤濃度変動を行う必要が無くなる。

【0027】還元剤の供給量の制御範囲は、供給停止を含めて2段階以上、好ましくは3段階以上、さらには無段階で制御できることが好ましい。これを達成するには、例えば、前述した還元剤供給手段中の供給ポンプの吐出量を制御したり、制御弁の開度を変更することで達成できる。ここで還元剤供給量の制御は、その制御初期の応答速度が高いことが望ましい。それは還元剤供給開始時に供給される還元剤はRhを被覆する酸素を除去しRhの本来の $\text{NO}_x$ 還元能を発揮させるものであるもので、触媒に流入する還元剤の濃度上昇が遅ければ不活性

な触媒中を通過することになり還元剤がそのまま流出する結果となる。したがって、Rhを活性化するために必要な量の還元剤を高濃度にかつできるだけ短時間で供給できるようにすることが好ましい。Rhを活性化するのに必要な量とは、触媒に担持されたRhのうち活性点として働くRh上を被覆する酸素と同じ当量を示し、触媒上でのRh分散度や、触媒中のその他の成分の影響を考慮し、Rh担持量に対して当量比で0.1から10倍程度の還元剤を短時間に供給できることが好ましい。還元剤を最大供給できるまでの時間は、1秒以内の応答性を持つことが好ましい。したがって、還元剤の排ガス中への供給曲線は、立ち上がりの急峻な矩形波あるいは鋸波等が好ましい。

【0028】還元剤は気相では酸素と反応することはないが、最終的には過剰の還元剤は排ガス浄化用触媒中に混合して使用する酸化触媒上で気相中の酸素と反応する。したがって排ガス中に供給する還元剤の量を気相中の酸素の量も含めた当量点以上にするると過剰の還元剤がそのまま排出されることとなり不経済であり、また還元剤がそれ自身有害である場合、例えば、還元剤が $\text{NH}_3$ や炭化水素である場合は好ましくない。また $\text{NO}_x$ 還元能を有する還元剤は、 $\text{NO}_x$ 還元にも使用されることが好ましいので、Rhの触媒活性の回復に必要な量の還元剤に加えて $\text{NO}_x$ 還元に必要な量の還元剤を供給することが好ましい。

【0029】(試験例)以下に、試験例により本発明の基本となった発見を具体的に説明するが、本発明の請求項は試験例により何ら制限を受けるものではない。

(触媒の調製)

〈Rh/ゼオライト触媒〉 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比がモル比で37.8のZSM-5粉末120gにイオン交換水約200gとコロイダルシリカ12g(ZSM-5に対する固形分として10重量%に相当する。)を加え、ボールミルにより10時間以上粉碎して、スラリーを調製した。次に、このスラリーをコージュライト製のモノリス型テストピース基材(35cc)に、固形分のコート量がテストピース基材の容量1Lあたり120gとなるように、ウォッシュコートし、大気中 $500^\circ\text{C}$ で3時間焼成した。次に所定濃度の硝酸ロジウム2水塩溶液にイオン交換水を加え、この溶液を先ほどZSM-5をコートしたテストピース基材に吸水させた。その後、乾燥し、大気中 $500^\circ\text{C}$ で3時間焼成しRhをZSM-5上に担持した。Rhの担持量は、テストピース基材容量1Lあたり2gとした。

〈Rh/シリカ触媒〉ZSM-5粉末の代わりに、市販の $\text{SiO}_2$ 粉末を用いたこと以外は、前記Rh/ゼオライト触媒と同様に調製した。

〈Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒〉ZSM-5粉末の代わりに、市販の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用いたこと以外は、前記Rh/ゼオライト触媒と同様に調製した。

〈Rh/MgO触媒〉ZSM-5粉末の代わりに、市販のMgO粉末を用いたこと以外は、前記Rh/ゼオライト触媒と同様に調製した。

〈Rh/TiO<sub>2</sub>触媒〉ZSM-5粉末の代わりに、市販のTiO<sub>2</sub>粉末を用いたこと以外は、前記Rh/ゼオライト触媒と同様に調製した。

(試験例1)

・試験

前記方法で調製したRh/シリカ触媒を用い表1に示す周期で雰囲気変動があるガスを空間速度3000/時

成分	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (ppmC)	O <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub> (%)	周期P (秒)
モデルガス1	3000	7.5	230	5	残部	0 (連続添加)
モデルガス2	0, 6000	10, 5	230	5	残部	0.5
モデルガス3	0, 6000	10, 5	230	5	残部	1.0
モデルガス4	0, 6000	10, 5	230	5	残部	2.0

【0031】モデルガス1は雰囲気変動のないガスである。一方、モデルガス2～4はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の濃度に周期的変動があるモデルガスで、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の濃度のふれ幅0および6000ppmC、周期P秒で変動し、O<sub>2</sub>の濃度ふれ幅10(初期値)および5%、周期Pで変動することを意味する。モデルガスはすべてC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の濃度の時間平均はそれぞれ3000ppmC、7.5%である。

・結果

結果を図1に示す。雰囲気変動をすることにより触媒活性が向上し、また変動の周期が長いほどNO<sub>x</sub>浄化率は低温から立ち上がり、NO<sub>x</sub>浄化率の最大値も大きくなることがわかった。さらに入りガス温度に応じてNO<sub>x</sub>浄化率が最大となる周期が存在することが明らかとなった。たとえばT<sub>0</sub><入りガス温度<T<sub>1</sub>の温度域<sup>⓪</sup>では、最大のNO<sub>x</sub>浄化率を示すのは、周期Pが2.0秒のモデルガス4であり、さらに温度域<sup>⓪</sup>～<sup>㊦</sup>においても最大のNO<sub>x</sub>浄化能を示す周期が存在する。また<sup>⓪</sup>および<sup>㊦</sup>の温度域では、NO<sub>x</sub>浄化活性が非常に低く、雰囲気変動による触媒活性向上は少ないことが明らかとなった。またNO<sub>x</sub>浄化率の極大値の温度は周期Pが大きくなるにつれて低くなることがわかった。

【0032】以上から、現実の排気ガス浄化においても温度領域に応じた最適な変動周期を積極的に行うシステムにより、より効率よくNO<sub>x</sub>が浄化されることが可能であると予測される。試験例1では、還元剤である炭化水素の濃度および酸素濃度の両方を周期的に変動させる

間の条件で流し、触媒上流ガス温度を500℃～100℃まで5.8℃/分の降温速度で降温した。このときの各温度におけるNO<sub>x</sub>浄化率を求め、図1に示した。なおシリカ担体の場合、後述する図3、4で認められたようなNO<sub>x</sub>の吸着による浄化はないことは確認済みであるため、図1に示されるNO<sub>x</sub>浄化率曲線はNO<sub>x</sub>が還元浄化されたことによるものである。

【0030】

【表1】

ことによりRhの酸素被毒を緩和しているが、酸素濃度の変動のみ、あるいは還元剤である炭化水素の濃度の変動のみによっても同様の触媒活性の向上は可能である。現実の自動車において、エンジンの排気ガスに含まれる酸素濃度を周期的に変動させることは困難であるため、排ガス中に炭化水素供給装置を用いて、炭化水素を供給し、排ガス中の炭化水素濃度のみを周期的に変化させる方法が適切である。

(試験例2)

・試験

前記方法で調製したRh/ゼオライト、Rh/シリカ、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh/MgO、Rh/TiO<sub>2</sub>触媒触媒を用いそれぞれに表1に示すモデルガス1と4を空間速度3000/時間の条件で流し、触媒上流ガス温度が300℃におけるNO<sub>x</sub>浄化率を調べた。これを図2に示した。なお、この温度において、NO<sub>x</sub>の触媒担体への吸着による浄化は殆どないことを別の実験により確認済みであるため、図2に示されるNO<sub>x</sub>浄化率は、NO<sub>x</sub>が還元浄化されたことによるものである。

・結果

図2から、どの担体を用いても還元剤濃度変動をすることにより触媒活性が向上した。また、白金など他の貴金属では同様の還元剤濃度変動によるNO<sub>x</sub>浄化能の向上は殆ど認められなかったことから、酸素過剰下で、還元剤である炭化水素濃度を周期的に変動させることによる触媒活性の向上は、担体の種類に依存せずかつRhに特有であることが明らかとなった。

## (試験例3)

## ・試験

前記方法で調製したRh/ゼオライト触媒を用い、表2に示す組成の排気モデルガスを空間速度(SV)3000/時間の条件で流し、触媒上流ガス温度を500℃～

100℃まで5.8℃/分の降温速度で降温した。このときの各温度によるNO<sub>x</sub>浄化率を求めた。

【0033】

【表2】

成分	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> (ppmC)	O <sub>2</sub> (%)	NO (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> O (%)	He
	3000	7.5	230	25	5	残部

## 【0034】・結果

結果を図3に示す。図3に示すNO<sub>x</sub>浄化率のうち、白抜き部分はNO<sub>x</sub>がN<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>Oに還元されて浄化した部分であり、斜線部分はNO<sub>x</sub>が触媒中に吸着して浄化された部分である。これより表1に示すモデルガス雰囲気下では、排ガス温度がNO<sub>x</sub>吸着温度範囲にあるときは触媒中にNO<sub>x</sub>が吸着されることが明らかとなった。別の実験においてNO<sub>x</sub>は炭化水素非存在下ではほとんど吸着されないことが判明していることから、NO<sub>x</sub>の吸着には炭化水素が必須であることもわかった。さらに別の実験ではNO<sub>x</sub>は炭化水素とともに複合体のようなものを形成して共吸着していることがわかった。また図3の試験後、モデルガスからNOを除いたガスをを用い100℃から500℃まで5.8℃/分の昇温速度で昇温したときの、触媒下流ガス中のN<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>OおよびNO<sub>x</sub>の濃度を測定したところ約300℃から400℃の間でN<sub>2</sub>のみが測定された(図4)。すなわち、低温で吸着されたNO<sub>x</sub>は温度が高温に昇温される過程で、RhによりN<sub>2</sub>に還元されることがわかった。

【0035】以上より、実際の排ガス雰囲気下においても、NO<sub>x</sub>吸着温度範囲において積極的に炭化水素を排ガス中に供給することにより、この触媒の持つNO<sub>x</sub>吸着能が生かされ、NO<sub>x</sub>浄化率を向上させることができた。そして硫酸酸化物存在下においても触媒活性は低下しなかった。

## 【0036】

【実施例】以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の請求項は実施例により何ら制限を受け

るものではない。

(実施例1) 実施例1は、NO<sub>x</sub>還元剤である炭化水素を排ガス中に周期的に供給することにより、Rh触媒の活性を向上させるものである。

【0037】図5に本実施例の排ガス浄化装置の構成を示す。この排ガス浄化装置は、エンジン1の排ガス通路に配置された前記方法で調製されたRhを含む触媒2と触媒2の上流側に配置された温度センサ3と、排ガス中に炭化水素を供給できる炭化水素供給装置6と、温度センサ3の信号が入力されその値に応じて炭化水素供給装置の供給量を可変する制御装置7から構成されている。制御装置7は電子制御ユニットであり、温度センサ3のアナログ信号をデジタル信号に変換するA/D変換器70と、A/D変換器70の信号を受けてCPU76へ出力する入力ポート74と、ROM77と、CPU76と、炭化水素供給装置6に信号を出力する炭化水素供給装置駆動部73と、CPU76の信号を受けて炭化水素供給装置駆動部73へ出力する出力ポート75とからなる。

【0038】ROM77には、排ガス温度と炭化水素供給の変動周期に関するテーブルが記録されている。表3にそのテーブルを示した。現実の触媒入りガス温度が、炭化水素供給を周期的に変動させることにより活性が向上する温度範囲では、温度に応じた最適な周期で炭化水素を供給するが、それ以外の温度範囲では、炭化水素を供給しないことを意味する。

【0039】

【表3】

温度	T <sub>r</sub> <T <sub>0</sub>	T <sub>0</sub> <T <sub>r</sub> <T <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> <T <sub>r</sub> <T <sub>2</sub>	...	T <sub>n-1</sub> <T <sub>r</sub> <T <sub>n</sub>	T <sub>n</sub> <T <sub>r</sub>
炭化水素 変動供給	供給しない	M' および0 周期P <sub>1</sub>	M' および0 周期P <sub>2</sub>		M' および0 周期P <sub>n</sub>	供給しない

【0040】T<sub>r</sub>は温度センサ3から送られてくる現実の触媒入りガス温度。T<sub>0</sub>およびT<sub>n</sub>は炭化水素供給量の周期的変動により活性向上が認められる温度の下限と上限である。T<sub>0</sub>とT<sub>n</sub>の間の、温度範囲の分割は任意

に決められる。炭化水素の供給は、M' (初期値) および0、周期P<sub>n</sub>秒で変動。周期P<sub>n</sub>の数値は、P<sub>1</sub>>P<sub>2</sub>...P<sub>n-1</sub>>P<sub>n</sub>の関係があり、温度が低温であるほどその周期が長い。T<sub>r</sub>とM'、P<sub>n</sub>との関係は触媒2

の種類で異なり、予め試験例2のような方法で求める。

【0041】以下、図6に示すフローチャートに基づき制御装置7の処理内容を説明する。まず始めに、現実の触媒温度( $T_r$ )を読み込み、ROM77に記憶してある表3から、炭化水素を供給するか否かを判断する。供給開始すると判断した場合は、炭化水素供給装置駆動部73を通して炭化水素供給装置6を駆動し、炭化水素供給量 $M'$ (初期値)および0、周期 $P_n$ の変動となるようにする。供給開始と判断しないときは、供給を停止してスタートに戻る。

【0042】これらのフィードバック制御を行うことにより、Rh触媒の活性が向上し、 $NO_x$ を効率よく $N_2$ に還元浄化することが可能となる。また炭化水素の供給は必要最小限であるため、炭化水素供給による燃費悪化も最小限に抑えられる。

(実施例2)図7に本実施例の排ガス浄化装置の構成を示す。この排ガス浄化装置は、エンジン1の排ガス通路に配置された前記方法で調製されたRh/ゼオライトを含む触媒2と触媒2の上流側に配置された温度センサ3

と、触媒上流側および下流側に配置された $NO_x$ センサ4および5と、排ガス中に炭化水素を供給できる装置6と、温度センサ3および $NO_x$ 濃度センサ4、5の信号が入力されその値に応じて炭化水素供給装置の供給量を可変する制御装置7とから構成されている。制御装置7は電子制御ユニットであり、温度センサ3および $NO_x$ センサ4、5のアナログ信号をデジタル信号に変換するA/D変換器70ないし72と、A/D変換器70ないし72の信号を受けてCPU76に出力する入力ポート74と、ROM77と、CPU76と、炭化水素供給装置6に信号を出力する $NO_x$ 還元剤供給駆動部73と、CPU76の信号を受けて $NO_x$ 還元剤供給駆動部73へ出力する出力ポート75からなる。以下、制御方法を示す。ROM77には、吸着を行うか、変動を行うかの判断に関するテーブルが記録されている。表4にそのテーブルを示す。

【0043】

【表4】

温度	$Tr < Tl$	$Tl < Tr < T0$	$T0 < Tr < Tn$	$Tn < Tr$
ルーチン判断	供給停止	吸着ルーチンへ (M量供給)	変動ルーチンへ	供給停止

【0044】 $T_r$ は温度センサ3から送られてくる現実の触媒入りガス温度。 $T_l$ は、 $NO_x$ 吸着温度の下限。 $M$ は、炭化水素を供給する量であり、 $NO_x$ が十分に吸着できる最低限の炭化水素量である。なお、 $NO_x$ が十分に吸着できる最低限の炭化水素量 $M$ は、Rh触媒の活性を向上させるために、排ガス中に周期的に供給する炭化水素量 $M'$ より少量である( $M < M'$ )。 $T_0$ および $T_n$ は炭化水素量の周期的変動により活性向上が認められる温度の下限と上限。また、ROM77には、 $NO_x$ の時間的濃度変化と炭化水素供給の継続判断に関する

テーブルが記録されている。表5にそのテーブルを示す。表4のテーブルにより炭化水素供給が開始された場合、触媒上流側と、下流側の $NO_x$ 濃度比が一定値以上の場合には $NO_x$ が吸着されていると判断し炭化水素の供給を継続するが、濃度比が一定値以下になったときは $NO_x$ 吸着が飽和状態になったと判断して炭化水素の供給を停止することを意味する。

【0045】

【表5】

$NO_x$ の濃度変化	$[Ci(S)/Co(S)] > A$	$[Ci(S)/Co(S)] < A$
炭化水素供給の継続判断	一定量(M)供給開始	供給停止

【0046】 $Ci(S)$ は $NO_x$ センサにより検知される触媒上流側の $NO_x$ 濃度のS秒間の平均値  
 $Co(S)$ は $NO_x$ センサにより検知される触媒下流側の $NO_x$ 濃度のS秒間の平均値  
 $A$ は $NO_x$ の吸着が飽和に達したか、否かを決定する境界値である。SおよびAの値は任意に定められる。

【0047】そして、ROM77には、変動ルーチンに進むか否かの判断が記録されている。このテーブルを表6に示す。

【0048】

【表6】

温度	$T_r < T_0$	$T_0 < T_r < T_n$	$T_n < T_r$
処理判断	供給停止	変動ルーチンへ	供給停止

【0049】 $T_r$ は温度センサ3から送られてくる現実の触媒上流排ガス温度。 $T_0$ および $T_n$ は変動により活性向上が認められる温度の下限と上限。

【0050】さらに、ROM77には、排ガス温度と炭化水素供給の変動周期に関するテーブルが記録されている。表7にそのテーブルを示す。現実の触媒上流排ガス

温度が、炭化水素供給を周期的に変動させることにより活性が向上する温度範囲では、温度に応じた最適な周期で炭化水素を供給するが、それ以外の温度範囲では、炭化水素を供給しないことを意味する。

【0051】

【表7】

温度	$T_r < T_0$	$T_0 < T_r < T_1$	$T_1 < T_r < T_2$	...	$T_{n-1} < T_r < T_n$	$T_n < T_r$
炭化水素 変動供給	供給しない	M' および0 周期P1	M' および0 周期P2		M' および0 周期Pn	供給しない

【0052】 $T_r$ は温度センサ3から送られてくる現実の触媒入りガス温度。 $T_0$ および $T_n$ は炭化水素の周期的変動により活性向上が認められる温度の下限と上限である。 $T_0$ と $T_n$ の間の、温度範囲の分割は任意に決められる。炭化水素の供給は、ふれ幅 $M'$ （初期値）および0、周期 $P_n$ 秒で変動。周期 $P_n$ の数値は、 $P_1 > P_2 \dots P_{n-1} > P_n$ 。 $T_r$ と $M'$ 、 $P_n$ との関係は触媒2の種類で異なり、予め試験例2のような方法で求める。

【0053】以下、図8に示すフローチャートにしたがって制御装置7の処理内容を説明する。まず始めに、現実の触媒上流の排ガス温度（ $T_r$ ）を読み込む。ROMに記憶されてある表4から、変動制御を行うか、吸着のための制御を行うかの判断をする。変動および吸着のための制御以外は炭化水素供給を停止しSTARTに戻る。変動制御の場合は、変動ルーチンに進み、ROMに記憶されてある表7から、温度に応じた最適の周期を読み取り $M'$ の炭化水素量を周期的に供給する。一方、吸着と判断されれば、吸着ルーチンに進み、一定量（ $M$ ）の炭化水素の供給を開始する。吸着のための炭化水素供給が開始された後、次に触媒上流と下流の $\text{NO}_x$ 濃度を読み込み、ROMに記憶されてある表5と照らし合わせて、炭化水素供給の継続および停止を判断する。

【0054】吸着が飽和に達していないと判断される間は供給が継続されるが、飽和に達したと判断した場合は駆動回路を通して炭化水素供給装置を停止する。炭化水素供給が停止になった場合は、次に、 $T_r$ を読み込みROMに記憶されてある表8から吸着した $\text{NO}_x$ が炭化水素供給量の周期的変動により還元可能な温度であるが否かを判断する。還元可能と判断されれば、変動ルーチンに進むがそうでない場合は、供給停止のままにしてお

く。

（評価）実施例1より、これらフィードバック処理を行うことによりRh/ゼオライト触媒の持つ $\text{NO}_x$ 還元能が最大限生かされ、 $\text{NO}_x$ を効率よく $\text{N}_2$ に還元浄化可能であった。また、炭化水素供給量は必要最低限であるため、炭化水素供給による燃費悪化は、最小限に押さえられた。

【0055】また実施例2より、さらに排ガスの温度による炭化水素供給によりゼオライトの $\text{NO}_x$ 吸着能を最大限に引き出す浄化システムによって、酸素過剰雰囲気下においても排ガス中の $\text{NO}_x$ を、効率よく $\text{N}_2$ に還元浄化し、 $\text{N}_2\text{O}$ の生成の少ない排ガス浄化が可能となった（図9）。

【0056】

【発明の効果】本発明により、用いられる触媒の浄化性能を最大限発揮させ、エンジン始動時やアイドリング時などの比較的排ガス温度が低い領域や、またエンジンへの負荷が高くなり排ガス温度が高い領域で $\text{NO}_x$ を効率よく浄化できる。そして硫黄酸化物による触媒活性の低下を抑えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 試験例1で用いた触媒のモデルガス1～4を使用した場合の降温過程における $\text{NO}_x$ 浄化率の温度依存性に関する図である。

【図2】 試験例2で用いた各触媒のモデルガス1、4を使用した場合の $\text{NO}_x$ 浄化率を示した図である。

【図3】 試験例3、実施例で用いた触媒の降温過程における $\text{NO}_x$ 浄化率の温度依存性に関する図である。

【図4】 試験例3、実施例で用いた触媒に吸着した $\text{NO}_x$ の昇温過程での脱離挙動の温度依存性に関する図である。

【図5】 本発明の実施例1の排ガス浄化装置の構成を示すブロック図である。

【図6】 本発明の実施例1の排ガス浄化装置の制御方法のフローチャートを示す図である。

【図7】 本発明の実施例2の排ガス浄化装置の構成を示すブロック図である。

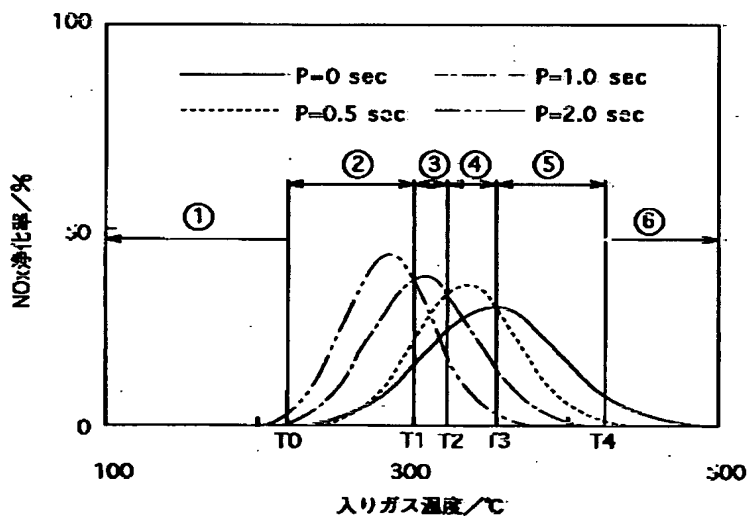
【図8】 本発明の実施例2の排ガス浄化装置の制御方法のフローチャートを示す図である。

【図9】 本発明の実施例2の降温過程における $\text{NO}_x$ 浄化率の温度依存性に関する図である。

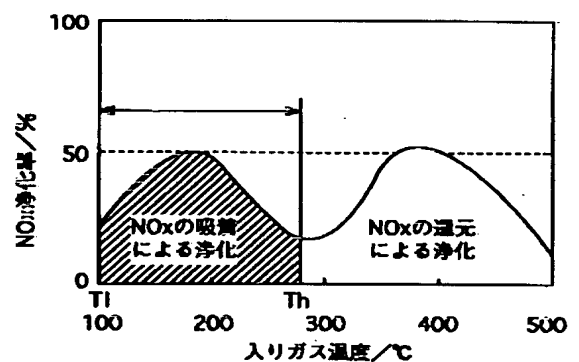
【符号の説明】

- |                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1…エンジン                          | 2…触媒                            |
| 3…温度センサ<br>(触媒上流側)              | 4… $\text{NO}_x$ センサ<br>(触媒下流側) |
| 5… $\text{NO}_x$ センサ<br>(触媒下流側) | 6…炭化水素供給装置                      |
| 7…制御装置                          | 70～72…A/D変換器                    |
| 73…炭化水素供給装置駆動部                  | 76…CPU                          |
| 77…ROM                          |                                 |

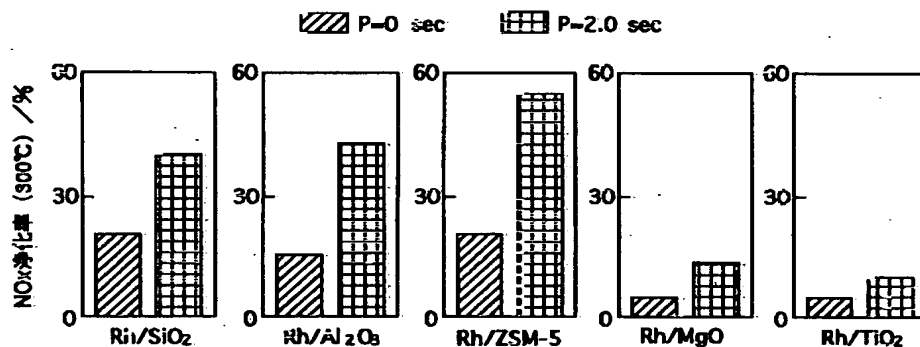
【図1】



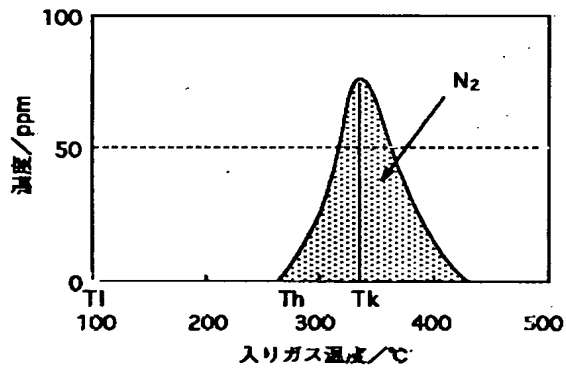
【図3】



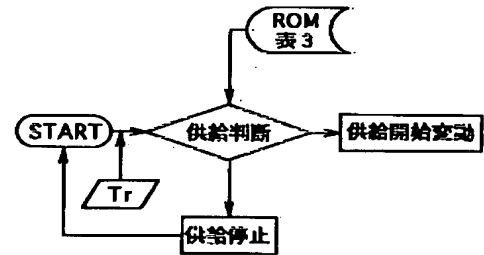
【図2】



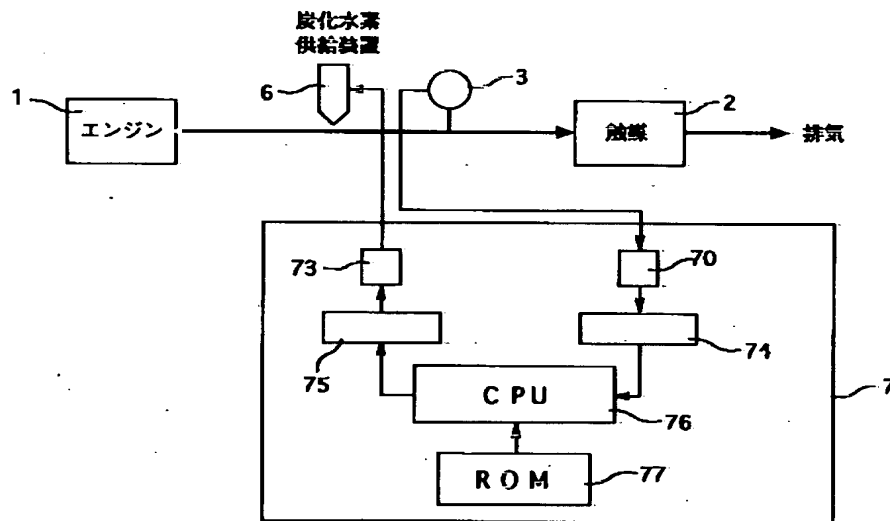
【図4】



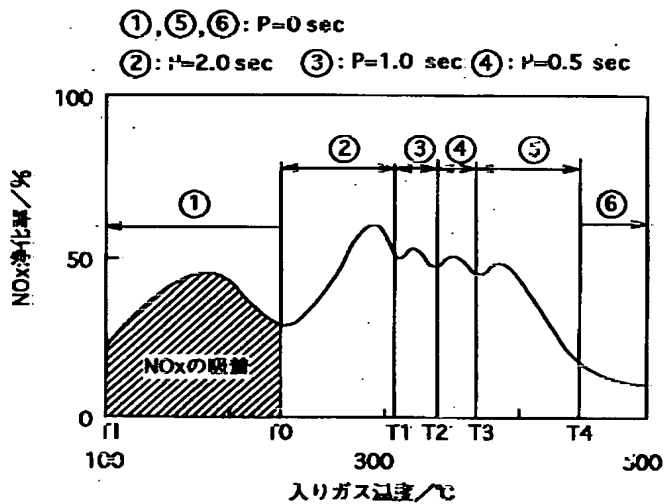
【図6】



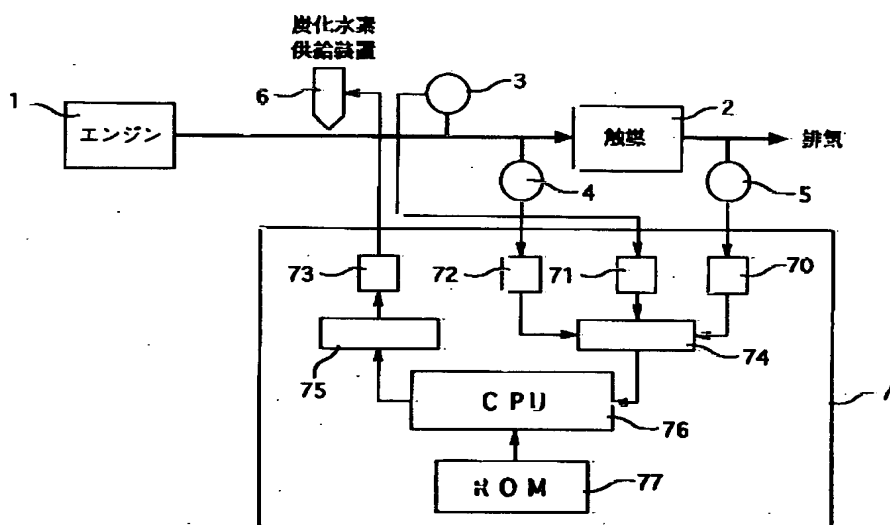
【図5】



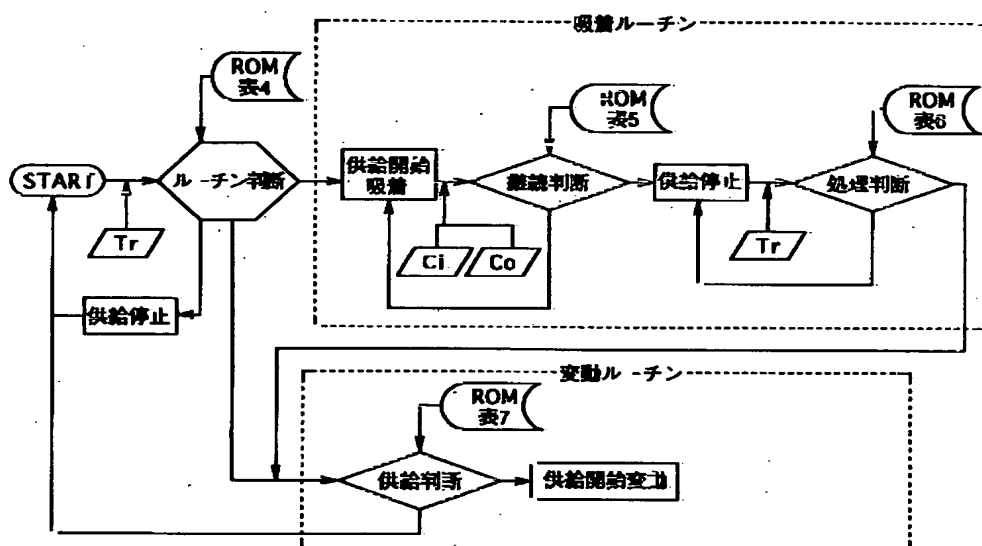
【図9】



【図7】



【图8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F O I N 3/08  
3/10  
3/28

識別記号

301

FI

F O I N 3/10  
3/28

B O 1 D 53/36

(参考)

A

301C

301S

103B

(72)発明者 田辺 稔貴  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AB05 AB09 BA03  
BA04 BA11 BA14 BA39 CA17  
CA18 CA19 CA26 CB08 DA01  
DA02 DA04 DB10 DC01 EA01  
EA05 EA16 EA17 EA18 EA33  
FA02 FA04 FA12 FB02 FB03  
FB10 FC02 FC07 FC08 GA01  
GA20 GB01X GB05W GB06W  
GB07W GB09X GB09Y GB10X  
GB16X GB17X HA18 HA36  
HA37 HA39 HA42  
4D048 AA06 AB02 AC02 BA01X  
BA03X BA06X BA07X BA08Y  
BA11X BA30Y BA31Y BA33X  
BA41X BB01 BB02 CC38  
DA01 DA02 DA03 DA06 DA09  
DA10  
4G069 AA03 BA01B BA02B BA04B  
BA06B BA07B BC71A BC71B  
CA03 CA08 CA13 DA06 EA02Y  
EA18 ZA11B